

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

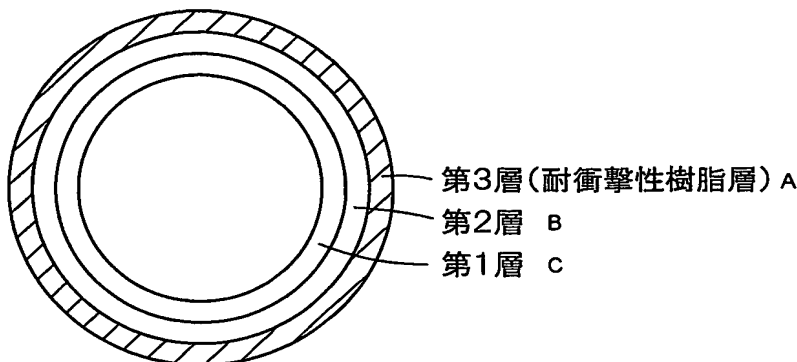
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/059202 A1

- (51) 国際特許分類: F16L 11/04, B32B 1/08 (SATOU, Masatomi) [JP/JP]; 〒306-0041 茨城県 古河市 鴻巣 7 5 8 三桜工業株式会社内 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015296
- (22) 国際出願日: 2003 年 11 月 28 日 (28.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-374938
2002 年 12 月 25 日 (25.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三桜工業株式会社 (SANOH KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒306-0023 茨城県 古河市 本町四丁目 2 番 2 7 号 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 正臣
- (74) 代理人: 吉武 賢次, 外 (YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒100-0005 東京都 千代田区 丸の内三丁目 2 番 3 号 富士ビル 3 2 3 号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN TUBE

(54) 発明の名称: 樹脂チューブ



A...THIRD LAYER
(SHOCK-RESISTANT RESIN
LAYER)
B...SECOND LAYER
C...FIRST LAYER

(57) Abstract: A resin tube having shock resistance properties which cannot be attained by conventional resin tubes that are mainly composed of a polyamide-11 resin or a polyamide-12 resin is disclosed. The resin tube has a multilayer structure including one or more shock-resistant resin layers which are composed of a resin composition comprising (A) 65-75 parts by weight of a polyamide-11 resin and (B) 25-35 parts by weight of a polyamide-11 resin composition wherein an adequate amount of an olefin elastomer is compounded with a polyamide-11 resin.

(57) 要約: ポリアミド 11 樹脂やポリアミド 12 樹脂を主体とする従来の樹脂チューブでは得られなかった耐衝撃性能をもって樹脂チューブを提供する。(A) ポリアミド 11 樹脂が 65~75 重量部、(B) ポリアミド

11 樹脂に適量のオレフィン系エラストマーを配合したポリアミド 11 樹脂組成物が 25~35 重量部、を組成とする樹脂組成物からなる耐衝撃性樹脂層を一層以上有する多層構造の樹脂チューブとする。

WO 2004/059202 A1

明 細 書

樹脂チューブ

技 術 分 野

本発明は、自動車の燃料配管に用いられる樹脂チューブに係り、特に、耐衝撃性能の向上を図った樹脂チューブに関する。

背 景 技 術

自動車の燃料配管に用いられているチューブとしては、金属製のチューブの外周面をメッキ被膜や樹脂被膜で被覆したものが一般に用いられ、被膜材料や被膜層構造の改良を重ねることより、耐食性や耐薬品性などの性能を強化している。

近年、この種の燃料配管用のチューブとしては、上記の金属製チューブとともに、樹脂製のチューブが用いられるようになってきている。樹脂チューブは、金属チューブと異なり、錆びることがなく、また、設計自由度が大きいこと、加工が容易であること、軽量であるなどの数々の長所がある。

従来の燃料配管用の樹脂チューブの材料として主に用いられる熱可塑性樹脂には、ポリアミド11樹脂とポリアミド12樹脂がある。これらのポリアミド11樹脂やポリアミド12樹脂は、耐薬品性、耐熱性などに優れ、燃料配管用のチューブの材料に適した樹脂である。

その反面、ポリアミド11樹脂やポリアミド12樹脂を主体とするチューブは、柔軟性が不足して配管引き回しが困難になる場合があり、可塑剤を配合してチューブに柔軟性を付加することが行われている。

また、燃料配管に用いる樹脂チューブは、安全性のために、耐衝撃性を高め、チューブに急激な力が加わっても割れて燃料漏れが生じないようにすることが要求される。

近年では、一層の性能向上を図るため、異なる種類の樹脂材料からなる多層構造のチューブが開発されている。例えば、燃料に対する不透過性能を向上させるために、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、エチレンビニルアルコール（

EvOH)、ポリブチレンナフタレート(PBN)、リキッドクリスタラインポリマー(LCP)などの樹脂層を設けた多層チューブがあり、この種の先行技術としては、本出願人が特願2002-338173号において提案した多層チューブを挙げることができる。

しかしながら、従来のポリアミド11樹脂やポリアミド12樹脂を主体として可塑剤を配合したチューブでは、可塑剤は柔軟性を付与することを目的とするものであり、柔軟性を与えても低温下での耐衝撃性能の改善には結びつかない。

また、衝撃に弱い樹脂からなる層をもつ多層構造のチューブでは、衝撃を受けた場合に、弱い樹脂層からクラックが入り、これを起点としてチューブ全体に亀裂や割れが及んでしまうという問題がある。

発 明 の 開 示

そこで、本発明の目的は、前記従来技術の有する問題点を解消し、ポリアミド11樹脂やポリアミド12樹脂を主体とする従来の樹脂チューブでは得られなかった耐衝撃性能を得ることができるようにした樹脂チューブを提供することにある。

また、本発明の他の目的は、衝撃に弱い樹脂の層があっても十分な耐衝撃性能を得られるようにした多層チューブを提供することにある。

前記の目的を達成するために、本発明は、(A)ポリアミド11樹脂が65～75重量部、(B)ポリアミド11樹脂に適量のオレフィン系エラストマーを配合したポリアミド11樹脂組成物が25～35重量部、を組成とする樹脂組成物からなることを特徴とするものである。

また、本発明は、熱可塑性樹脂を材料とする複数の樹脂層からなる多層構造を有する樹脂チューブにおいて、(A)ポリアミド11樹脂が65～75重量部、(B)ポリアミド11樹脂に適量のオレフィン系エラストマーを配合したポリアミド11樹脂組成物が25～35重量部、を組成とする樹脂組成物からなる耐衝撃性樹脂層を一層以上有することを特徴とするものである。

本発明で使用される(A)成分のポリアミド11樹脂とは、酸アミド結合を有

するポリアミド樹脂、これを主成分とする共重合ポリアミド樹脂が代表的なものであり、11-アミノウンデカン酸などを重合させて得ることができる。

また、本発明で使用される（B）成分のポリアミド11樹脂組成物を組成するオレフィン系エラストマーとは、オレフィンを主成分とするエラストマーであり、オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレンなどが好ましい。オレフィン系エラストマーの配合割合は、（B）成分のポリアミド11樹脂組成物100重量部中、5～10%である。このような（B）成分のポリアミド11樹脂組成物の市販品としては、アトフィナ・ジャパン株式会社製のリルサンF15XNなどがある。

これらの（A）成分のポリアミド11樹脂と（B）成分のポリアミド樹脂組成物は、それぞれペレットの形の原料を前記した配合割合でミキサなどにより混合したのち、押出機に投入して可塑化される。多層のチューブの場合には、共押出成形法により成形される。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の第1の実施形態による樹脂チューブの横断面を示す図である。

図2は、本発明の第2の実施形態による樹脂チューブの横断面を示す図である。

図3は、本発明の第3の実施形態による樹脂チューブの横断面を示す図である。

図4は、本発明の第4の実施形態による樹脂チューブの横断面を示す図である。

図5は、本発明の第4の実施形態による樹脂チューブの他の構成例の横断面を示す図である。

図6は、本発明の実施例および比較例についての低温衝撃試験結果を示す図表である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明による樹脂チューブの一実施形態について、添付の図面を参照しながら説明する。

第1実施形態

図1は、本発明の第1実施形態による樹脂チューブの横断面を示す。この樹脂チューブは、3層の樹脂層から構成されており、燃料に直接触れる最内層の第1層と、接着層である第2層と、耐衝撃性樹脂層である最外層の第3層からなる。この耐衝撃性樹脂層を形成する樹脂は、本発明による（A）ポリアミド11樹脂が65～75重量部、（B）ポリアミド11樹脂に適量のオレフィン系エラストマーを配合したポリアミド11樹脂組成物が25～35重量部、を組成とする樹脂組成物である（以下、この樹脂からなる樹脂層を耐衝撃性樹脂層という。）。

第1層には、燃料配管用の樹脂チューブの材料として適当な熱可塑性樹脂を用いることができる。燃料に対する低透過性能を高めた樹脂チューブにする場合には、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、リキッドクリスタラインポリマー（LCP）、エチレンビニルアルコール（EVOH）、エチレンテトラフロロエチレン（ETFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などの低透過性能の大きな樹脂の中からいずれかを用いることができる（以下、これらの樹脂を総称して低透過性樹脂という）。

第2実施形態

図2は、本発明を4層の樹脂層をもった樹脂チューブに適用した実施形態の横断面を示す図である。

この実施形態では、最内層の第1層と、その上層の第2層が低透過性樹脂からなる低透過層である。そして、第3層の接着層を介して最上層の第4層が耐衝撃性樹脂層である。

第1層の材料には、カーボンファイバーを混合することで導電性を付加したPPSが用いられ、第2層の材料には、カーボンファイバーを混合していない非導電性のPPSが用いられる。これにより、第1層と第2層とで二重の低透過性樹脂層とした上で、静電気を逃がすために第1層に電導性を確保することができる。そして、PPSは低透過性能が良好であるものの、耐衝撃性に劣るという欠点があるが、この欠点を第4層の耐衝撃性樹脂層で補うことができる。

以上は、第1層と第2層を同じ種類の低透過性樹脂から構成した例であるが、第1層と第2層の材料の低透過性樹脂には異なる種類の低透過性樹脂を用いるようにしてもよい。例えば、第1層の材料には、燃料の種類によらず低透過性能の良いLCPを用い、第2層にレギュラーガソリンに対して低透過性能に優れるEvOHを用いるというようにすれば、第1層と第2層で補完し合って燃料の種類によらず低透過性能を高めることができる。

第3実施形態

図3は、本発明を5層の樹脂層をもった樹脂チューブに適用した実施形態の横断面を示す図である。

この実施形態では、最内層の第1層は低透過性樹脂でない普通の樹脂であり、第2層、第3層がそれぞれ低透過性樹脂からなる低透過性樹脂層である。そして、第4層の接着層を介して最上層の第5層が耐衝撃性樹脂層である。

第4実施形態

図4は、本発明を6層の樹脂層をもった樹脂チューブに適用した実施形態の横断面を示す図である。

この実施形態では、第1層、第2層がそれぞれ低透過性樹脂からなる低透過性樹脂層で、さらに、第3層の接着層を介して第4層を低透過性樹脂層とし、3重の低透過性樹脂層を有している。そして、第5層の接着層を介して最上層の第6層を耐衝撃性樹脂層とすることで、低透過性能を大きく向上させた上で、衝撃に弱い低透過性樹脂層を保護するようにしている。

次に、図5は、6層の樹脂層からなる樹脂チューブの別の構成例を示す横断面図である。この樹脂チューブでは、第6層の最外層だけでなく、第2層をも耐衝撃性樹脂層とし、第4層の低透過性樹脂層を第2層と第6層の耐衝撃樹脂層で挟むとともに第2層の耐衝撃性樹脂層で第1層の導電性樹脂層を保護する構造となっている。第3層、第5層は接着層である。第4層の材料に衝撃に弱い低透過性樹脂を用いた場合、この第4層がクラックの起点になって他の層に広がるのを防止する上で効果的である。

以上、本発明を多層の樹脂チューブに適用した実施形態を挙げて説明したが、本発明は、耐衝撃性樹脂のみからなる単層の樹脂チューブとするようにしてもよ

い。

実施例

次に、図1の第1実施形態の樹脂チューブにおいて、最外層である第3層の耐衝撃樹脂層の樹脂材料に、本発明の(A)成分のポリアミド11樹脂に対する(B)成分のオレフィン系エラストマーを配合したポリアミド11樹脂組成物の重量割合を変えるとともに耐衝撃樹脂層の厚さを変えた樹脂チューブの実施例並びに比較例について、低温衝撃試験を行った結果を図6に示す。

各実施例において、第1層(材質PPS)の厚さは0.2mm、第2層(接着層)の厚さ0.1mmである。

また、比較例1は最外層を可塑剤無添加のポリアミド11(アトフィナ・ジャパン社製 BESN BK OTL)で構成した樹脂チューブで、比較例2は、最外層を可塑剤添加のポリアミド11(アトフィナ・ジャパン社製 BESN BK P2OTL)で構成した樹脂チューブ、比較例3は、最外層を(B)成分のエラストマー配合のポリアミド11組成物(アトフィナ・ジャパン株式会社製のリルサンF15XN)単独で構成した樹脂チューブである。比較例4、5は、(A)成分のポリアミド11樹脂に対する(B)成分のポリアミド11組成物の配合割合を大きくした樹脂チューブである。

低温衝撃試験の条件は、樹脂チューブの試験体を-40℃の雰囲気中に5時間放置した後、同雰囲気中で重量がそれぞれ450グラムと900グラムの2種類の錘を300mmの高さから試験体に落下させ、クラックの有無を目視にて判定した。○がクラックが生じなかったことを示し、×はクラックが生じていたことを示す。

低温衝撃試験の結果をみると、比較例1のように可塑剤無添加のポリアミド11樹脂からなる樹脂チューブは衝撃に弱く、また、比較例3のように(B)成分のポリアミド11組成物それ自体は耐衝撃性能の高い樹脂でないことがわかる。

ところが、実施例の(B)成分のポリアミド11組成物が25~35重量%の樹脂チューブは、耐衝撃性能が格段に向上していることがわかる。比較例5のように、このポリアミド11組成物の割合が増大すると耐衝撃性能は低下し、比較例4ともなると、従来の可塑剤を配合したポリアミド11樹脂で最外層を構成し

たチューブ（比較例 2）と耐衝撃性能が変わらなくなる。

耐衝撃樹脂層の厚さについては、薄いと衝撃に弱いことは予測されるところで試験結果もそれを裏付けるが、他方、厚くすればするほどよいというものではなく、0.7～0.9 mmの範囲がよいことがわかる。

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、ポリアミド 11 樹脂をベースの樹脂としながら、ポリアミド 11 樹脂やポリアミド 12 樹脂を主体とする従来の樹脂チューブでは得られなかった耐衝撃性能を得ることができる。

また、低透過性の衝撃に弱い樹脂と組み合わせた多層チューブにおいても低透過性樹脂にクラックの発生を防止し十分な耐衝撃性能を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性樹脂を材料とする複数の樹脂層からなる多層構造を有する樹脂チューブにおいて、

(A) ポリアミド11樹脂が65～75重量部、

(B) ポリアミド11樹脂に適量のオレフィン系エラストマーを配合したポリアミド11樹脂組成物が25～35重量部、
を組成とする樹脂組成物からなる耐衝撃性樹脂層を一層以上有することを特徴とする樹脂チューブ。

2. 最外層が厚さ0.7～0.9mmの前記耐衝撃性樹脂層であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂チューブ。

3. 中間層および／または最内層に少なくとも一層の低透過性樹脂層を有することを特徴とする請求項1に記載の樹脂チューブ。

4. 最内層に導電性のポリフェニレンサルファイド（PPS）樹脂からなる第1の低透過性樹脂層、その上層に非導電性のポリフェニレンサルファイド（PPS）樹脂からなる第2の低透過性樹脂層、最上層に前記耐衝撃性樹脂層を有することを特徴とする請求項3に記載の樹脂チューブ。

5. (A) ポリアミド11樹脂が65～75重量部、
(B) ポリアミド11樹脂に適量のオレフィン系エラストマーを配合したポリアミド11樹脂組成物が25～35重量部、
を組成とする樹脂組成物からなる
ことを特徴とする樹脂チューブ。

1 / 3

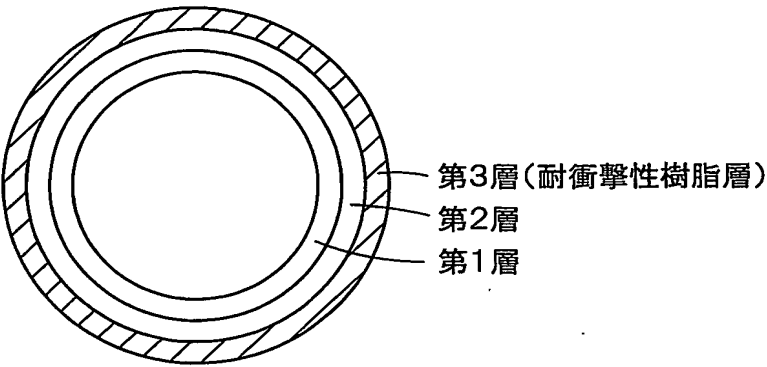


FIG. 1

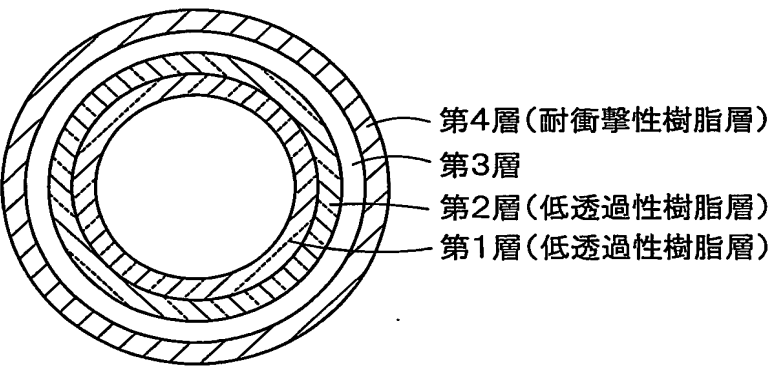


FIG. 2

2 / 3

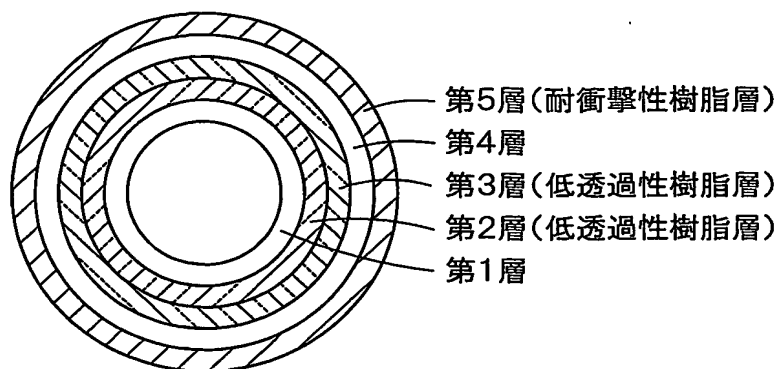


FIG. 3

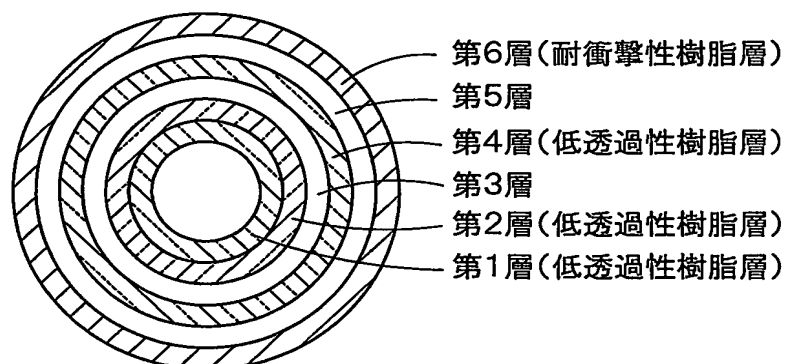


FIG. 4

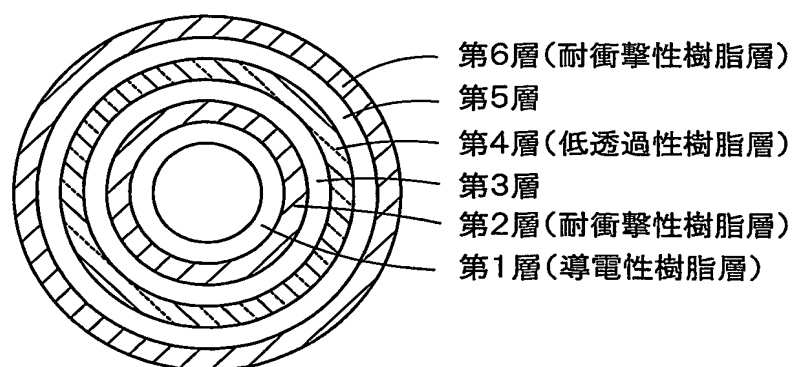


FIG. 5

3 / 3

		1.0mm		0.9mm		0.8mm		0.7mm		0.6mm	
		450g	900g	450g	900g	450g	900g	450g	900g	450g	900g
①	比較例1PA11樹脂可塑剤無	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
②	比較例2PA11樹脂可塑剤有	×	×		×		×	×	×	×	×
③	比較例3PA11樹脂組成物	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
④	比較例4(③を70wt%)	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
⑤	比較例5(③を50wt%)	×	×		×		×	×	×	×	×
⑥	実施例(③を25~35wt%)		×						×	×	×

FIG. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ F16L11/04, B32B1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ F16L11/04, B32B1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 6062269 A (Hiroshi TANAKA), 16 May, 2000 (16.05.00), Full text & WO 97/031212 A & EP 881419 A & CN 1212041 A & DE 69718765 A & AU 1733397 A	1, 5 2-4
A	EP 888880 A (TORAY INDUSTRIES, INC.), 07 January, 1999 (07.01.99), Full text & JP 10-230556 A & JP 10-296889 A & JP 10-306219 A & CN 1216021 A & WO 98/026922 A & CA 2224948 A	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 February, 2004 (09.02.04)

Date of mailing of the international search report
24 February, 2004 (24.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F16L11/04
B32B 1/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F16L11/04
B32B 1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US 6062269 A (Hiroshi TANAKA) 2000.05.16 全文 & WO 97/031212 A & EP 881419 A & CN 1212041 A & DE 69718765 A & AU 1733397 A	1, 5 2-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.02.2004

国際調査報告の発送日

24.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

谷口 耕之助

3M

9340

電話番号 03-3581-1101 内線 6326

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 888880 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 1999. 01. 07 全文 & JP 10-230556 A & JP 10-296889 A & JP 10-306219 A & CN 1216021 A & WO 98/026922 A & CA 2224948 A	1-5